

PAT-NO: JP407157362A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07157362 A

TITLE: ALUMINUM OXIDE-BASED CERAMIC HAVING HIGH STRENGTH AND  
HIGH TOUGHNESS

PUBN-DATE: June 20, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KISHINO, ATSUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

mitsubishi materials corp

N/A

APPL-NO: JP05329732

APPL-DATE: December 1, 1993

INT-CL (IPC): C04B035/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ceramic having high strength and high toughness.

CONSTITUTION: This Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ceramic consists of 0.1-30wt.% one or more kind among ZrO<sub>2</sub>, stabilized ZrO<sub>2</sub> and MgO distributed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain boundaries and the balance Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and has a structure in which dislocation formed by plastic deformation due to compressive working at a high temp. exists in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains at 1×10<sup>-4</sup>-9×10<sup>-14</sup>cm<sup>-2</sup> density when the structure is observed with a transmission type electron microscope.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157362

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/10			C 0 4 B 35/ 10	E

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-329732	(71)出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成5年(1993)12月1日	(72)発明者	岸野 淳 埼玉県大宮市北袋町1-297三菱マテリア ル株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 高強度および高靱性を有する酸化アルミニウム基セラミックス

(57)【要約】

【目的】 高強度および高靱性を有する $Al_2O_3$ 基セラミックスを提供する。

【構成】  $Al_2O_3$ 基セラミックスが、全体に占める割合で0.1~30重量%の $ZrO_2$ 、安定化 $ZrO_2$ 、および $MgO$ のうちの1種以上が、残部の $Al_2O_3$ の粒界に分布し、かつ前記 $Al_2O_3$ 粒内に、高温圧縮加工による塑性変形で形成された転位が、透過型電子顕微鏡で測定して $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14} cm^{-2}$ の密度で存在する組織を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全体に占める割合で0.1～30重量%の酸化ジルコニウム、安定化酸化ジルコニウム、および酸化マグネシウムのうちの1種以上が残部の酸化アルミニウムの粒界に分布し、かつ前記酸化アルミニウム粒内に、高温圧縮加工による塑性変形で形成された転位が、透過型電子顕微鏡で測定して $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の密度で存在する組織を有することを特徴とする高強度および高靱性を有する酸化アルミニウム基セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、高強度および高靱性を有する酸化アルミニウム（以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ で示す）基セラミックスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、一般に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスが、各種の切削工具や、機械部品および治具などの製造にエンジニアリングセラミックスとして用いられ、かつこれが、例えば特公平1-37348号公報に記載されるように、全体に占める割合で0.1～30重量%（以下、%は重量%を示す）の酸化ジルコニウム（以下、 $\text{ZrO}_2$ で示す）、 $\text{ZrO}_2$ に酸化イットリウム、酸化セリウム、および酸化マグネシウム（以下、それぞれ $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、および $\text{MgO}$ で示す）のうちの1種以上を1～20モル%の割合で固溶させてなる安定化 $\text{ZrO}_2$ 、および $\text{MgO}$ のうちの1種以上が、残部の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界に分布した組織をもつことも知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年の各種機械装置の高性能化および小型化、さらに切削加工の高速化はめざましく、これに伴ない、上記の各種構造部材や切削工具にはより一段の強度と靱性が要求されるが、これらに適用されている上記の従来 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスにおいては、これに十分満足に対応することができる強度と靱性を具備していないのが現状である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上述のような観点から、上記の従来 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスに着目し、これの強度および靱性を向上させるべく研究を行なった結果、上記の従来 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスに、高温圧縮加工、望ましくは1300～1400℃の温度で、40～90%の加工率で鍛造的高温圧縮加工を施して、これを塑性変形させると、上記高温圧縮加工による塑性変形前の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスにおける $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内には、通常転位が存在しないか、あるいはこれが存在しても透過型電子顕微鏡で測定して高々 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 程度の密度（以下、転位密度は透過型電子顕微鏡による測定値を示す）でしかなかったものが、これより一段と高い密度で転位が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内に

形成されるようになり、前記 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内における転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である場合に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスは一段と高い強度と靱性をもつようになるという研究結果を得たのである。

【0005】この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、全体に占める割合で0.1～30%の $\text{ZrO}_2$ 、安定化 $\text{ZrO}_2$ 、および $\text{MgO}$ のうちの1種以上が、残部の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒界に分布し、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内に高温圧縮加工による塑性変形で形成された転位が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の密度で存在する組織を有する、強度および靱性のすぐれた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスに特徴を有するものである。

【0006】なお、この発明の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスにおいて、 $\text{ZrO}_2$ 、安定化 $\text{ZrO}_2$ 、および $\text{MgO}$ の含有割合を0.1～30%としたのは、その割合が0.1%未満では十分な焼結性が得られず、この結果所望の強度および靱性を確保するのが困難となり、一方その割合が30%を越えると耐摩耗性が低下するようになるという理由にもとづくものであり、また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内の転位密度を $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と定めたのは、その転位密度が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 未満では強度および靱性に一段の向上効果が得られず、一方転位密度が $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ を越えると、応力集中によって破壊し易くなり、高靱性を保持することができないという理由によるものであり、この $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の転位密度、望ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の転位密度は、上記の通り通常1300～1400℃の温度で、40～90%の加工率、望ましくは60～90%の加工率で鍛造的高温圧縮加工を施すことにより形成することができるものである。

## 【0007】

【実施例】つぎに、この発明の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスを実施例により具体的に説明する。原料粉末として、いずれも0.1～0.8 $\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{ZrO}_2$ 粉末、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ：3モル%含有の安定化 $\text{ZrO}_2$ 粉末、 $\text{CeO}_2$ ：8モル%含有の安定化 $\text{ZrO}_2$ 粉末、 $\text{MgO}$ ：9モル%含有の安定化 $\text{ZrO}_2$ 粉末、および $\text{MgO}$ 粉末を用意し、これら原料粉末を表1に示される配合組成に配合し、遊星型ボールミルにて5時間湿式混合した後、乾燥し、プレス成形にて圧粉体A～Fを形成した。ついで、上記圧粉体A～Fを、それぞれAr雰囲気中、1300℃に1時間保持の条件で低温予備焼結した後、これに1400℃の温度で50MPaの応力にて表2に示される加工率で鍛造的圧縮加工を施して塑性変形させることにより本発明 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックス（以下、本発明セラミックスという）1～10をそれぞれ製造した。また、比較の目的で、上記圧粉体A～Fを、Ar雰囲気中、1550℃に2時間保持の条件で普通焼結することにより従来 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックス（以下、従来セラミックスという）

1～6をそれぞれ製造した。

\*び破壊靱性値を測定した。これらの測定結果を表2に示した。

【0008】について、この結果得られた各種のセラミッ

【0009】

クスについて、 $Al_2O_3$  粒内の転位密度を測定すると

共に、強度および靱性を評価する目的で、曲げ強度およ\*

【表1】

種 別	配 合 組 成 ( 重 量 % )
A	$ZrO_2 : 10, Al_2O_3 : 残$
B	安定化 $ZrO_2 (Y_2O_3) : 20, Al_2O_3 : 残$
C	安定化 $ZrO_2 (CeO_2) : 20, Al_2O_3 : 残$
D	安定化 $ZrO_2 (MgO) : 20, Al_2O_3 : 残$
E	$MgO : 0.1, Al_2O_3 : 残$
F	安定化 $ZrO_2 (Y_2O_3) : 10, 安定化ZrO_2 (MgO) : 10, Al_2O_3 : 残$
正 粉 体	

【0010】

※40※【表2】

種 別		圧粉体 記 号	高温圧縮 加 工 率 ( % )	転位密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )	曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )
本 発 明 セ ラ ミ ッ ク ス	1	A	70	$3 \times 10^7$	150	7.0
	2	A	80	$2 \times 10^9$	165	7.5
	3	B	60	$5 \times 10^6$	184	8.2
	4	B	75	$4 \times 10^8$	153	7.9
	5	C	70	$7 \times 10^8$	142	6.8
	6	C	80	$6 \times 10^{10}$	149	7.2
	7	D	65	$8 \times 10^7$	157	6.9
	8	E	80	$7 \times 10^7$	173	6.5
	9	E	90	$4 \times 10^9$	164	6.1
	10	F	75	$6 \times 10^9$	170	7.7
従 来 セ ラ ミ ッ ク ス	1	A	—	転位なし	78	4.8
	2	B	—	転位なし	87	4.3
	3	C	—	転位なし	94	4.1
	4	D	—	転位なし	83	3.7
	5	E	—	転位なし	74	4.1
	6	F	—	転位なし	69	3.7

【0011】

【発明の効果】表2に示される結果から、高温圧縮加工による塑性変形によって $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒内に転位が形成された本発明セラミックス1～10は、いずれも前記転位が存在しない従来セラミックス1～6に比して一段と\*

\* ぐれた強度と靱性をもつことが明らかである。上述のように、この発明の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基セラミックスは、極めて高い強度と靱性を具備するものであるから、これが適用される各種の産業分野ですぐれた性能を発揮するものである。

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Aluminum-oxide radical ceramics which has the high intensity and the high toughness which are characterized by having the organization where the rearrangement which one or more sorts in 0.1 - 30% of the weight of a zirconium dioxide, a stabilization zirconium dioxide, and a magnesium oxide were distributed over the grain boundary of the aluminum oxide of the remainder at a rate of occupying to the whole, and was formed by the plastic deformation by hot-pressing processing in said aluminum-oxide grain measures with a transmission electron microscope, and exists by the consistency of  $1 \times 10^4 - 9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ .

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the aluminum-oxide (aluminum 2O3 shows hereafter) radical ceramics which has high intensity and high toughness.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally it is aluminum 2O3. So that the radical ceramics may be used for manufacture of various kinds of cutting tools, a machine part, a fixture, etc., etc. as engineering ceramics and this may be indicated by JP,1-37348,B At a rate of occupying to the whole, 0.1 - 30% of the weight (% shows weight % hereafter) of a zirconium dioxide (ZrO2 shows hereafter) and ZrO2 Yttrium oxide, cerium oxide, and a magnesium oxide (the following -- respectively -- Y2 O3 and CeO2 --) And one or more sorts in the stabilization ZrO2 which makes one or more of sorts [ that MgO shows ] come to dissolve at 1-20-mol % of a rate, and MgO are aluminum 2O3 of the remainder. Having the organization distributed over the grain boundary is also known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, they are high-performance-izing of various machineries in recent years and a miniaturization, and the above-mentioned former aluminum 2O3 applied to these although improvement in the speed of cutting is still more remarkable and one step of reinforcement and toughness are required more of various above-mentioned structural members and an above-mentioned cutting tool in connection with this. In the radical ceramics, the present condition is not providing the reinforcement which can respond to satisfaction enough at this, and toughness.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Then, it is the former aluminum 2O3 of the above [ this invention person etc. / viewpoints / above ]. Its attention is paid to the radical ceramics. the result of having inquired in order to have raised the reinforcement and the toughness of this -- the above-mentioned former aluminum 2O3 It is 1300-1400 degrees C in temperature desirably. the radical ceramics -- hot-pressing processing -- If forging-hot-pressing processing is performed by 40 - 90% of working ratio and plastic deformation of this is carried out aluminum 2O3 before the plastic deformation by the above-mentioned hot-pressing processing aluminum 2O3 in the radical ceramics In a grain usually -- even if a rearrangement does not exist or this exists -- a transmission electron microscope -- measuring -- at most -- an about [  $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$  ] consistency -- What was only by (dislocation density shows the measured value by the transmission electron microscope hereafter) A rearrangement is aluminum 2O3 at a consistency higher than this. It comes to be formed in a grain. Said aluminum 2O3 When the dislocation density in a grain is  $1 \times 10^4$  -  $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , it is aluminum 2O3. The radical ceramics obtained the research result of coming to have higher reinforcement and higher toughness.

[0005] At a rate of this invention being made based on the above-mentioned research result,

and occupying to the whole, 0.1 - 30% of  $\text{ZrO}_2$ , One or more sorts in stabilization  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{MgO}$  are aluminum  $2\text{O}_3$  of the remainder. It is distributed over a grain boundary. And aluminum  $2\text{O}_3$  aluminum  $2\text{O}_3$  which was excellent in the reinforcement and the toughness which have the organization where the rearrangement formed by the plastic deformation by hot-pressing processing in the grain exists by the consistency of  $1 \times 10^4 - 9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  It has the description to the radical ceramics.

[0006] In addition, aluminum  $2\text{O}_3$  of this invention In the radical ceramics, having made  $\text{ZrO}_2$ , stabilization  $\text{ZrO}_2$ , and the content rate of  $\text{MgO}$  into 0.1 - 30% Degree of sintering with that rate sufficient at less than 0.1% is not acquired, but it becomes difficult to, secure desired reinforcement and desired toughness as a result. It is a thing based on the reason abrasion resistance will come to fall on the other hand if the rate exceeds 30%. Moreover, aluminum  $2\text{O}_3$  Having determined the dislocation density in a grain as  $1 \times 10^4 - 9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  If one step of improvement effectiveness is not acquired for the dislocation density by reinforcement and toughness less than  $[1 \times 10^4 \text{cm}^{-2}]$  but dislocation density exceeds  $9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  on the other hand It is what is depended on the reason for becoming easy to destroy by stress concentration and being unable to hold high toughness. this dislocation density of  $1 \times 10^4 - 9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  -- the dislocation density of  $1 \times 10^6 - 1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  desirably At the temperature of 1300-1400 degrees C, it can usually form 40 - 90% of working ratio, and by performing forging-hot-pressing processing by 60 - 90% of working ratio desirably as above-mentioned.

[0007]

[Example] Next, it is aluminum  $2\text{O}_3$  of this invention. An example explains the radical ceramics concretely. aluminum  $2\text{O}_3$  which all has the mean particle diameter within the limits of 0.1-0.8 micrometers as raw material powder Powder,  $\text{ZrO}_2$  Powder,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : Stabilization  $\text{ZrO}_2$  of 3 mol % content Powder,  $\text{CeO}_2$  : Stabilization  $\text{ZrO}_2$  of 8 mol % content Powder and stabilization  $\text{ZrO}_2$  of  $\text{MgO}$ :9 mol % content Powder, And after having prepared  $\text{MgO}$  powder, blending these raw material powder with the combination presentation shown in Table 1 and carrying out wet blending with a planet mold ball mill for 5 hours, it dried and green compact A-F was formed in press forming. Subsequently, it is this invention aluminum  $2\text{O}_3$  by performing and carrying out plastic deformation of the forging-compression processing by the working ratio which is shown to this by the temperature of 1400 degrees C among Ar ambient atmosphere, and is shown in Table 2 with the stress of 50MPa(s) after carrying out  $[1300\text{-degree C}]$  low-temperature presintering of above-mentioned green compact A-F on condition that maintenance for 1 hour, respectively. The radical ceramics (henceforth this invention ceramics) 1-10 was manufactured, respectively. Moreover, it is aluminum  $2\text{O}_3$  conventionally by usually sintering  $[1550\text{-degree C}]$  above-mentioned green compact A-F on condition that maintenance among Ar ambient atmosphere for the comparative purpose for 2 hours. The radical ceramics (conventionally henceforth the ceramics) 1-6 was manufactured, respectively.

[0008] Subsequently, it is aluminum  $2\text{O}_3$  about various kinds of ceramics obtained as a result. While measuring the dislocation density in a grain, flexural strength and a fracture toughness value were measured in order to evaluate reinforcement and toughness. These measurement results were shown in Table 2.

[0009]

[Table 1]



種 別	配 合 組 成 ( 重 量 % )
A	$ZrO_2 : 10, Al_2O_3 : 残$
B	安定化 $ZrO_2 (Y_2O_3) : 20, Al_2O_3 : 残$
C	安定化 $ZrO_2 (CeO_2) : 20, Al_2O_3 : 残$
D	安定化 $ZrO_2 (MgO) : 20, Al_2O_3 : 残$
E	$MgO : 0.1, Al_2O_3 : 残$
F	安定化 $ZrO_2 (Y_2O_3) : 10, 安定化ZrO_2 (MgO) : 10, Al_2O_3 : 残$

[0010]  
[Table 2]

種 別		圧粉体 記 号	高温圧縮 加 工 率 ( % )	転位密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )	曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )
本 発 明 セ ラ ミ ッ ク ス	1	A	70	$3 \times 10^7$	150	7.0
	2	A	80	$2 \times 10^9$	165	7.5
	3	B	60	$5 \times 10^6$	184	8.2
	4	B	75	$4 \times 10^8$	153	7.9
	5	C	70	$7 \times 10^8$	142	6.8
	6	C	80	$6 \times 10^{10}$	149	7.2
	7	D	65	$8 \times 10^7$	157	6.9
	8	E	80	$7 \times 10^7$	173	6.5
	9	E	90	$4 \times 10^9$	164	6.1
	10	F	75	$6 \times 10^9$	170	7.7
従 来 セ ラ ミ ッ ク ス	1	A	—	転位なし	78	4.8
	2	B	—	転位なし	87	4.3
	3	C	—	転位なし	94	4.1
	4	D	—	転位なし	83	3.7
	5	E	—	転位なし	74	4.1
	6	F	—	転位なし	69	3.7

[0011]

[Effect of the Invention] It is aluminum 2O3 by the plastic deformation by hot-pressing processing from the result shown in Table 2. It is clear this invention ceramics' 1-10 with which the rearrangement was formed in the grain to have the reinforcement which was conventionally [ in which said rearrangement all does not exist ] excellent much more as compared with ceramics 1-6, and toughness. As mentioned above, aluminum 2O3 of this invention Since the radical ceramics possesses very high reinforcement and toughness, it demonstrates the engine performance which is various kinds of industrial fields to which this is applied, and was excellent.

[Translation done.]